

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-313435
 (43)Date of publication of application : 06.11.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00
 B32B 15/08
 C08J 5/24
 C08K 3/34
 H05K 1/03

(21)Application number : 2003-035736
 (22)Date of filing : 13.02.2003

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD
 (72)Inventor : SHIBAYAMA KOICHI
 YAGI MOTOHIRO
 YONEZAWA MITSUHARU
 AKAHO KAZUNORI
 SHIRAHASE KAZUTAKA

(30)Priority

Priority number : 2002042015 Priority date : 19.02.2002 Priority country : JP

(54) MATERIAL FOR INSULATING SUBSTRATE, LAMINATE, PRINTED SUBSTRATE, COPPER FOIL WITH RESIN, COPPER-CLAD LAMINATE, POLYIMIDE FILM, FILM FOR TAB, AND PREPREG

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for an insulating substrate which is excellent in mechanical properties, dimensional stability, heat resistance, etc., especially excellent in flame retardance as a result of the shape retention effect during burning; and a laminate, a printed substrate, a copper foil with a resin, a copper-clad laminate, a polyimide film, a film for TAB, and a prepreg prepared by using the material for the insulating substrate.

SOLUTION: This material for an insulating substrate is prepared by drying a resin varnish composition comprising 100 pts.wt. resin comprising at least one thermosetting resin and/or at least one thermoplastic resin, 0.1-100 pts.wt. phyllosilicate, and 30-1,000 pts.wt. organic solvent. The phyllosilicate has an average interlayer distance of the (001) face, measured by the wide-angle X-ray diffraction measurement method, of 3 nm or larger, and at least a part of the silicate is dispersed as lamellates of 5 layers or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.02.2005
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-313435

(P2003-313435A)

(43)公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	4 F 0 7 2
B 32 B 15/08		B 32 B 15/08	J 4 F 1 0 0
C 08 J 5/24	CEZ	C 08 J 5/24	CEZ 4 J 0 0 2
C 08 K 3/34		C 08 K 3/34	
H 05 K 1/03	6 1 0	H 05 K 1/03	6 1 0 G

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2003-35736(P2003-35736)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(22)出願日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(72)発明者 柴山 晃一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(31)優先権主張番号 特願2002-42015(P2002-42015)

(72)発明者 八木 元裕

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(32)優先日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(72)発明者 米澤 光治

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(33)優先権主張国 日本 (JP)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 絶縁基板用材料、積層板、プリント基板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、TAB用フィルム及びプリプレグ

(57)【要約】

【課題】 力学的物性、寸法安定性、耐熱性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果による優れた難燃性を有する絶縁基板用材料、積層板、プリント基板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、TAB用フィルム及びプリプレグを提供する。

【解決手段】 少なくとも1種の熱硬化性樹脂及び/又は熱可塑性樹脂からなる樹脂100重量部、層状珪酸塩0.1~100重量部、有機溶媒30~1000重量部を含有する樹脂ワニス組成物を乾燥させることにより得られる絶縁基板用材料であって、前記層状珪酸塩は、広角X線回折測定法により測定される(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部が5層以下の積層体として分散している絶縁基板用材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種の熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂からなる樹脂 100 重量部、層状珪酸塩 0.1～100 重量部、有機溶媒 30～1000 重量部を含有する樹脂ワニス組成物を乾燥させることにより得られる絶縁基板用材料であって、前記層状珪酸塩は、広角 X 線回折測定法により測定される (001) 面の平均層間距離が 3 nm 以上であり、かつ、一部又は全部が 5 層以下の積層体として分散していることを特徴とする絶縁基板用材料。

【請求項 2】 热硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、及び、ビスマレイミドトリアジン樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の絶縁基板用材料。

【請求項 3】 热可塑性樹脂は、ポリフェニレンエーテル系樹脂、官能基が変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基が変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物、脂環式炭化水素系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルサルファン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、及び、ポリエスチルイミド樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の絶縁基板用材料。

【請求項 4】 層状珪酸塩は、モンモリロナイト、ヘクトライト及び膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の絶縁基板用材料。

【請求項 5】 層状珪酸塩は、炭素数 6 以上のアルキルアンモニウムイオンを含有するものであることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の絶縁基板用材料。

【請求項 6】 有機溶媒は、非プロトン性の極性溶媒であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の絶縁基板用材料。

【請求項 7】 更に、ハロゲン系組成物を含有しない難燃剤 0.1～100 重量部を含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の絶縁基板用材料。

【請求項 8】 難燃剤は、金属水酸化物であることを特徴とする請求項 7 記載の絶縁基板用材料。

【請求項 9】 難燃剤は、メラミン誘導体であることを特徴とする請求項 7 記載の絶縁基板用材料。

【請求項 10】 50 kW/m² の輻射加熱条件で 30 分間加熱することにより燃焼させた燃焼残渣を速度 0.1 cm/s で圧縮した際の降伏点応力が 4.9 kPa 以上であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の絶縁基板用材料。

【請求項 11】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とするプリント基板。

【請求項 12】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とする積層板。

【請求項 13】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とする樹脂付き銅箔。

10 【請求項 14】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とする銅張積層板。

【請求項 15】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とするポリイミドフィルム。

【請求項 16】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とする TAB 用フィルム。

【請求項 17】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とするプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は、力学的物性、寸法安定性、耐熱性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果による優れた難燃性を有する絶縁基板用材料、積層板、プリント基板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、TAB 用フィルム及びプリプレグに関する。

【0001】 【従来の技術】 一般に、電子機器に用いられる多層プリント基板は、複数層の絶縁基板により構成されており、層上での回路形成と積層とを繰り返すことにより多層積層板を得るビルドアップ法や、回路が形成された層を一括して積層する一括積層法等により製造されるが、いずれの製造方法においても、工程数が多いため材料の品質が歩留りに大きく影響し、メッキ工程、硬化工程、ハンダリフロー工程等の工程を含むことから、材料には、耐溶剤性、耐水性、耐熱性及び高温での寸法安定性等が要求される。具体的には、例えば、酸、アルカリ及び有機溶剤への耐性；電気特性に影響を与える吸湿が少ないと；上下層間の高精度な回路接続に影響を与える高温及び加熱後の寸法安定性；鉛フリーハンダでの実装に必要な 260°C までの耐熱性；接続信頼性に影響を与える銅のマイグレーションが起こりにくいくこと等が要求される。

30 【0002】 従来、絶縁基板としては、例えば、熱硬化性樹脂をガラスクロスに含浸させた熱硬化性樹脂プリプレグや、熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂からなるフィルムが用いられてきた。近年、多層プリント基板においても高密度化、薄型化のために層間を極めて薄くすることが望まれており、薄型のガラスクロスを用いた層間絶縁

基板やガラスクロスを用いない層間絶縁基板が必要とされている。

【0003】そのような絶縁基板としては、例えば、ゴム（エラストマー）類、アクリル樹脂等で変性した熱硬化性樹脂材料、無機充填剤を大量に配合した熱可塑性樹脂材料等からなるものが知られている。例えば、特許文献1には、高分子量エポキシ重合体及び多官能エポキシ樹脂等を主成分とするワニスに、所定の粒子径を有する無機充填剤を配合し、支持体に塗布して絶縁層とする多層絶縁基板の製造方法が開示されている。この絶縁基板では、優れた耐熱性を有するエポキシ樹脂と、無機充填剤とを併用することで高温物性の改善も図られている。

【0004】しかしながら、上記製造方法により作製された多層絶縁基板では、無機充填剤と高分子量エポキシ重合体や多官能エポキシ樹脂との界面面積を確保して機械的強度等の力学的物性を充分に向上させるために、多量の無機充填剤を配合する必要があり、製造工程の増加等の加工上の不具合が生じたり、層間を薄くすることが困難であったりするという問題点があった。また、ガラス転移温度以上の温度では物性の改善効果はほとんど見られず、ガラス転移温度以下の温度でも改善効果が小さく、吸湿性や耐溶剤性の改善効果についても期待できない。

【0005】特許文献2でも開示されているように、樹脂の力学的物性を向上させるためには、一般に無機化合物を樹脂に添加することが行われており、例えば、樹脂の剛性を向上させるためにタルクや炭酸カルシウム等が樹脂に添加される。無機化合物を樹脂に添加することにより力学的物性が向上するのは、樹脂分子が無機化合物の表面に拘束されるためであると考えられ、樹脂の力学的物性を充分に向上させるためには無機化合物と樹脂分子との界面積を大きくとる必要がある。

【0006】一般的な無機化合物は、数十～数百μmの大きさで、充分な力学的物性向上効果を得るために、通常樹脂100重量部に対して100重量部以上添加される必要がある。しかしながら、無機化合物を大量に添加すると、樹脂本来の韌性や耐衝撃性が低下する、いわゆるトレードオフの状態になったり、軽量性が失われたり、成形性が低下するという問題がある。

【0007】このように、薄型のガラスクロスを用いた層間絶縁基板やガラスクロスを用いない層間絶縁基板には、耐熱性や寸法安定性等が不充分であるという問題点や、脆く割れやすいために製造工程で不具合が生じることが多い等の問題点があった。

【0008】近年、少量の添加で樹脂との大きな界面積が得られる無機化合物として、層状珪酸塩が注目されており、これを樹脂中に剥離分散させることで極めて大きな界面積が得られる。熱可塑性樹脂では、非特許文献1において、ナイロン中に層状珪酸塩を4.2重量%添加して剥離分散させたことにより引っ張り弾性率が1.9

倍向上したことが報告されている。

【0009】熱硬化性樹脂では、特許文献3において、有機化した層状珪酸塩とビスフェノールA型のエポキシ樹脂とを80℃にて混合した後、更に硬化剤のアミノジフェニルスルフォンと混合し、得られた混合物を200℃にて圧縮成形することでエポキシ樹脂中に層状珪酸塩を剥離分散する方法が開示されている。しかしながら、上記方法では複雑な工程を必要とするうえ、圧縮成形では、薄厚の成形体等を製造することが困難であるという問題があった。

【0010】一方、工業用途に用いられる高分子材料には、近年、廃棄物の処理や環境ホルモン等の問題から環境に優しい環境適応型材料への転換が望まれている。具体的には、例えば、含ハロゲン型難燃剤からノンハロゲン型難燃剤への転換が検討されており、含ハロゲン型難燃剤を使用しない難燃化処理技術、いわゆるノンハロゲン難燃化処理技術の確立が強く望まれている。上記含ハロゲン型難燃剤は、難燃化の効果が高く、成形性の低下や成形品の力学的物性の低下等も比較的少ないという利点を有するが、成形加工時や燃焼時に多量のダイオキシン等のハロゲン系ガスを発生するおそれがあり、発生したハロゲン系ガスは、機器を腐食させたり、人体に悪影響を及ぼしたりする。

【0011】このため、近年、樹脂シート等の絶縁基板用材料においても、環境適応型材料への転換のために、ノンハロゲン型難燃剤を使用した材料の開発がなされている。しかしながら、必要な難燃性を発現させるために大量のノンハロゲン型難燃剤を配合する必要があり、耐熱性や寸法安定性等において、含ハロゲン型難燃剤を使用した従来の絶縁基板用材料に及ばないという問題があった。

【0012】このように、絶縁基板用材料を薄型にすると、耐熱性、寸法安定性、及び、力学的物性が低下し、含ハロゲン型難燃剤を使用することなく充分な難燃性を発現させるために絶縁基板用材料に大量のノンハロゲン型難燃剤を配合すると、力学的物性、耐熱性等が得られないという問題があった。

【0013】

【特許文献1】特開2000-183539号公報

【特許文献2】特開2000-193539号公報

【特許文献3】特許第3014674号公報

【非特許文献1】高分子、42(7月号), 589(1993)

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、力学的物性、寸法安定性、耐熱性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果による優れた難燃性を有する絶縁基板用材料、積層板、プリント基板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、T A B用フィルム及びプリプレグを提供することを目的とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1種の熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂からなる樹脂100重量部、層状珪酸塩0.1～100重量部、有機溶媒30～1000重量部を含有する樹脂ワニス組成物を乾燥させることにより得られる絶縁基板用材料であって、前記層状珪酸塩は、広角X線回折測定法により測定される(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部が5層以下の積層体として分散している絶縁基板用材料である。以下に本発明を詳述する。

【0016】本発明の絶縁基板用材料は、少なくとも1種の熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂からなる樹脂、層状珪酸塩0.1～100重量部、有機溶媒30～1000重量部を含有する樹脂ワニス組成物を乾燥させることにより得られるものである。

【0017】上記熱硬化性樹脂とは、常温では液状、半固形状又は固形状等であって常温下又は加熱下で流動性を示す比較的低分子量の物質が、硬化剤、触媒又は熱の作用によって硬化反応や架橋反応等の化学反応を起こして分子量を増大させながら網目状の三次元構造を形成してなる不溶不融性の樹脂を意味する。

【0018】上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、ユリア系樹脂、アリル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド系樹脂、フラン系樹脂、メラミン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アニリン系樹脂等が挙げられる。なかでも、エポキシ系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ユリア系樹脂、アリル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂等が好適である。これらの熱硬化性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0019】上記エポキシ樹脂とは、少なくとも1個のオキシラン環(エポキシ基)を有する有機化合物をいう。上記エポキシ樹脂中のエポキシ基の数としては、1分子当たり1個以上であることが好ましく、1分子当たり2個以上であることがより好ましい。ここで、1分子当たりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算することにより求められる。

【0020】上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができ、例えば、以下に示したエポキシ樹脂(1)～エポキシ樹脂(11)等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0021】上記エポキシ樹脂(1)としては、例え

ば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタントリグリジルエーテル等の芳香族エポキシ樹脂及びこれらの水添化物や臭素化物等が挙げられる。

【0022】上記エポキシ樹脂(2)としては、例え
10 ば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシー2-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシー2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシシクロヘキサン)-メタジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル等の脂環族エポキシ樹脂等が挙げられる。かかるエポキシ樹脂(2)のうち市販されているものとしては、例えば、商品名「EHP-E-3150」(軟化温度71℃、ダイセル化学工業社製)等が挙げられる。

【0023】上記エポキシ樹脂(3)としては、例え
10 ば、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリブロビレングリコールのジグリシジルエーテル、炭素数が2～9(好ましくは2～4)のアルキレン基を含むポリオキシアルキレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖ポリオールのポリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0024】上記エポキシ樹脂(4)としては、例え
10 ば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、サリチル酸のグリシジルエーテル-グリシジルエス
40 テル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げられる。

【0025】上記エポキシ樹脂(5)としては、例え
10 ば、トリグリシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素のN,N'-ジグリシジル誘導体、p-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体、m-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げられる。

【0026】上記エポキシ樹脂(6)としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。なお、本明細書において、(メタ)アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。

【0027】上記エポキシ樹脂(7)としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン等の共役ジエン化合物を主体とする重合体又はその部分水添物の重合体における不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。

【0028】上記エポキシ樹脂(8)としては、例えば、エポキシ化SBS等のような、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック又はその部分水添物の重合体ブロックとを同一分子内にもつブロック共重合体における、共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。

【0029】上記エポキシ樹脂(9)としては、例えば、1分子当たり1個以上、好ましくは2個以上のエポキシ基を有するポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0030】上記エポキシ樹脂(10)としては、例えば、上記エポキシ樹脂(1)～(9)の構造中にウレタン結合やポリカプロラクトン結合を導入した、ウレタン変成エポキシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0031】上記エポキシ樹脂(11)としては、例えば、上記エポキシ樹脂(1)～(10)にNBR、CTBN、ポリブタジエン、アクリルゴム等のゴム成分を含有させたゴム変成エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0032】上記エポキシ樹脂の硬化反応に用いる硬化剤としては特に限定されず、従来公知のエポキシ樹脂用の硬化剤を用いることができ、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤、ジシアニアミド及びその誘導体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0033】上記アミン化合物としては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体；メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキ

サスピロ(5,5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン及びその誘導体；m-キシレンジアミン、 α -(m/pアミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン、 α , α -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン及びその誘導体等が挙げられる。

【0034】上記アミン化合物から合成される化合物としては特に限定されず、例えば、上記アミン化合物と、

10 コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のカルボン酸化合物とから合成されるポリアミノアミド化合物及びその誘導体；上記アミン化合物と、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレイイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物及びその誘導体；上記アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物及びその誘導体；上記アミン化合物と、エポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル系化合物等の化合物とから合成されるポリアミノ化合物及びその誘導体等が挙げられる。

【0035】上記3級アミン化合物としては特に限定されず、例えば、N,N-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシシクロ(5,4,0)ウンデセン-1及びその誘導体等が挙げられる。

30 【0036】上記イミダゾール化合物としては特に限定されず、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0037】上記ヒドラジド化合物としては特に限定されず、例えば、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド及びその誘導体等が挙げられる。

40 【0038】上記メラミン化合物としては特に限定されず、例えば、2,4-ジアミノ-6-ビニル-1,3,5-トリアジン及びその誘導体等が挙げられる。

【0039】上記酸無水物としては特に限定されず、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ビロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、ト

リアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-
(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、
トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物及びその誘導体等が挙げられる。

【0040】上記フェノール化合物としては特に限定されず、例えば、フェノールノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*p*-クレゾールノボラック、*t*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペニタジエンクレゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0041】上記熱潜在性カチオン重合触媒としては特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルピリジニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等のイオン性熱潜在性カチオン重合触媒；N-ベンジルフタルイミド、芳香族スルホン酸エステル等の非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒が挙げられる。

【0042】上記光潜在性カチオン重合開始剤としては特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩及び芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類、並びに、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体及びアリールシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等のイオン性光潜在性カチオン重合開始剤；ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスホナート等の非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤が挙げられる。

【0043】上記熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル系樹脂をグリシジル基、イソシアネート基、アミノ基等の熱硬化性を有する官能基で変性した樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0044】上記熱硬化性ポリイミド系樹脂としては、分子主鎖中にイミド結合を有する樹脂であれば特に限定されず、具体的には、例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸との縮合重合体、芳香族ジアミンとビスマレイミドとの付加重合体であるビスマレイミド樹脂、アミノ安息香酸ヒドロジドとビスマレイミドとの付加重合体であるポリアミノビスマレイミド樹脂、ジシアネート化合物とビスマレイミド樹脂とからなるビスマレイミドトリアジン樹脂等が挙げられる。なかでも、ビスマレイミドトリアジン樹脂が好適に用いられる。これら

の熱硬化性ポリイミド系樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0045】上記ユリア樹脂としては、尿素とホルムアルデヒドとの付加縮合反応で得られる熱硬化性樹脂であれば特に限定されない。上記ユリア樹脂の硬化反応に用いられる硬化剤としては特に限定されず、例えば、無機酸、有機酸、酸性硫酸ナトリウムのような酸性塩からなる顕在性硬化剤；カルボン酸エステル、酸無水物、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム等の塩類のような潜在性硬化剤が挙げられる。なかでも、貯蔵寿命等から潜在性硬化剤が好ましい。

【0046】上記アリル樹脂としては、ジアリルフタレートモノマーの重合及び硬化反応によって得られるものであれば特に限定されない。上記ジアリルフタレートモノマーとしては、例えば、オルソ体、イソ体、テレ体が挙げられる。硬化反応の触媒としては特に限定されないが、例えば、*t*-ブチルバーベンゾエートとジ-*t*-ブチルバーオキシドの併用が好適である。

【0047】上記ケイ素樹脂としては、分子鎖中にケイ素-ケイ素結合、ケイ素-炭素結合、シロキサン結合又はケイ素-窒素結合を含むものであれば特に限定されず、具体的には、例えば、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、ポリシラザン等が挙げられる。

【0048】上記ベンゾオキサジン樹脂としては、ベンゾオキサジンモノマーのオキサジン環の開環重合によって得られるものであれば特に限定されない。上記ベンゾオキサジンモノマーとしては特に限定されず、例えば、オキサジン環の窒素にフェニル基、メチル基、シクロヘキシル基等の官能基が結合したもの等が挙げられる。

【0049】上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂、官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂と、ポリスチレン系樹脂等のポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂と相溶し得る熱可塑性樹脂との混合物；脂環式炭化水素系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）系樹脂、ポリエーテルサルファン樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエスチルイミド系樹脂、ポリエスチル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂等が挙げられる。なかでも、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物、脂環式炭化水素系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリエ

40

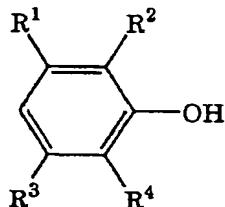
50

11
一テルサルフォン樹脂、ポリアミドイミド系樹脂及びポリエステルイミド系樹脂等が好適に用いられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0050】上記ポリフェニレンエーテル系樹脂とは、下記式(1)に示した繰り返し単位からなるポリフェニレンエーテル単独重合体又はポリフェニレンエーテル共重合体である。

【0051】

【化1】



(1)

【0052】上記式(1)中、R1、R2、R3及びR4は、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシル基を表す。これらのアルキル基、アラルキル基、アリール基及びアルコキシル基は、それぞれ官能基で置換されていてもよい。

【0053】上記ポリフェニレンエーテル単独重合体としては特に限定されず、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソブロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。

【0054】上記ポリフェニレンエーテル共重合体としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル単独重合体の繰り返し単位中に2,3,6-トリメチルフェノール等のアルキル三置換フェノール等を一部含有する共重合体や、これらのポリフェニレンエーテル共重合体に更にスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種又は2種以上がグラフト共重合された共重合体等が挙げられる。これらのポリフェニレンエーテル系樹脂は、それぞれ単独で用いられてもよく、組成、成分、分子量等の異なるものが2種以上併用されてもよい。

【0055】上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル系樹脂が無水マレイン酸基、グリジル基、アミノ基、アリル基等の官能基の1種又は2種以上で変性されたもの等が挙げられる。これらの官能基

変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂を熱可塑性樹脂として用いると、架橋反応することにより本発明の絶縁基板用材料の力学的物性、耐熱性、寸法安定性等をより向上させることができる。

【0056】上記ポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル系樹脂又は上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂と、スチレン単独重合体；スチレンとα-メチルスチレン、エチルスチレン、t-ブチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種又は2種以上との共重合体；スチレン系エラストマー等のポリスチレン系樹脂との混合物等が挙げられる。上記ポリスチレン系樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また、これらのポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0057】上記脂環式炭化水素系樹脂としては、高分子鎖中に環状の炭化水素基を有する炭化水素系樹脂であれば特に限定されず、例えば、環状オレフィン、すなわちノルボルネン系モノマーの単独重合体又は共重合体等が挙げられる。これらの脂環式炭化水素系樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0058】上記環状オレフィンとしては特に限定されず、例えば、ノルボルネン、メタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノドデカヒドロアントラゼン、ジメタノデカヒドロアントラゼン、トリメタノドデカヒドロアントラゼン、ジシクロベントジエン、2,3-ジヒドロシクロベントジエン、メタノオクタヒドロベンゾインデン、ジメタノオクタヒドロベンゾインデン、メタノデカヒドロベンゾインデン、ジメタノデカヒドロベンゾインデン、メタノオクタヒドロフルオレン、ジメタノオクタヒドロフルオレンやこれらの置換体等が挙げられる。これらの環状オレフィンは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0059】上記ノルボルネン等の置換体における置換基としては特に限定されず、例えば、アルキル基、アルキリデン基、アリール基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ピリジル基、ハロゲン原子等の公知の炭化水素基や極性基が挙げられる。これらの置換基は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0060】上記ノルボルネン等の置換体としては特に限定されず、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5,5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-

エチリデンー2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等が挙げられる。これらのノルボルネン等の置換体は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0061】上記脂環式炭化水素系樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ジェイエスアール（JSR）社製の商品名「アートン」シリーズや日本ゼオン社製の商品名「ゼオノア」シリーズ、三井化学社製の商品名「アベル」シリーズ等が挙げられる。

【0062】上記熱可塑性ポリイミド系樹脂としては特に限定されず、例えば、分子主鎖中にイミド結合とエーテル結合とを有するポリエーテルイミド樹脂、分子主鎖中にイミド結合とアミド結合とを有するポリアミドイミド樹脂、分子主鎖中にイミド結合とエステル結合とを有するポリエステルイミド樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性ポリイミド系樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0063】上記ポリエーテルエーテルケトン樹脂としては特に限定されず、例えば、ジハロゲノベンゾフェノンとヒドロキノンとを重縮合して得られるもの等が挙げられる。

【0064】上記ワニス組成物は、層状珪酸塩を含有する。なお、本明細書において、層状珪酸塩とは、層間に* 形状異方性効果=薄片状結晶の積層面の表面積／薄片状結晶の積層側面の表面積

*交換性金属カチオンを有する層状の珪酸塩鉱物を意味し、天然物であってもよく、合成物であってもよい。上記層状珪酸塩としては特に限定されず、例えば、モンモリナイト、ヘクトライト、サボナイト、バイデライト、スティブンサイト及びノントロナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカ、バーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられる。なかでも、モンモリナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの層状珪酸塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0065】上記層状珪酸塩の結晶形状としては特に限定されないが、平均長さの好ましい下限は0.01μm、上限は3μm、厚さの好ましい下限は0.001μm、上限は1μm、アスペクト比の好ましい下限は20、上限は500であり、平均長さのより好ましい下限は0.05μm、上限は2μm、厚さのより好ましい下限は0.01μm、上限は0.5μm、アスペクト比のより好ましい下限は50、上限は200である。

【0066】上記層状珪酸塩は、下記式（2）で定義される形状異方性効果が大きいことが好ましい。形状異方性効果の大きい層状珪酸塩を用いることにより、本発明の絶縁基板用材料は優れた力学的物性を有するものとなる。

【0067】

【数1】

(2)

とができる。これらの化学修飾法は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0071】上記化学修飾（1）法は、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法ともいい、具体的には、ポリフェニレンエーテル樹脂等の低極性樹脂を用いて本発明の絶縁基板用材料を得る際に予め層状珪酸塩の層間をカチオン性界面活性剤でカチオン交換し、疎水化しておく方法である。予め層状珪酸塩の層間を疎水化しておくことにより、層状珪酸塩と低極性樹脂との親和性が高まり、層状珪酸塩を低極性樹脂中により均一に微分散させることができる。

【0072】上記カチオン性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩の結晶層間を充分に疎水化できることから、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンを含有する、炭素数6以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩が好適に用いられる。

【0073】上記4級アンモニウム塩としては特に限定されず、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジ

【0068】上記層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属カチオンとは、層状珪酸塩の薄片状結晶表面に存在するナトリウムやカルシウム等の金属イオンを意味し、これらの金属イオンは、カチオン性物質とのカチオン交換性を有するため、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の結晶層間に挿入（インターラート）することができる。

【0069】上記層状珪酸塩のカチオン交換容量としては特に限定されないが、好ましい下限は50ミリ等量／100g、上限は200ミリ等量／100gである。50ミリ等量／100g未満であると、カチオン交換により層状珪酸塩の結晶層間にインターラートされるカチオン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が充分に非極性化（疎水化）されないことがある。200ミリ等量／100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離し難くなることがある。

【0070】上記層状珪酸塩としては、化学処理されることにより熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂からなる樹脂中への分散性を向上されたものであることが好ましい。かかる層状珪酸塩を、以下、有機化層状珪酸塩ともいう。上記化学処理としては、例えば、以下に示す化学修飾（1）法～化学修飾（6）法によって実施するこ

ルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩、芳香環を有する4級アンモニウム塩、トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由來の4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩等が挙げられる。なかでも、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレン-N-ラウリル-N、N-ジメチルアンモニウム塩等が好適である。これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0074】上記4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリメチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、トリオクチルホスホニウム塩、トリオクチルメチルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0075】上記化学修飾(2)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0076】上記水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基としては特に限定されず、例えば、アルコキシ基、グリシジル基、カルボキシル基(二塩基性酸無水物も包含する)、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等が挙げられる。上記水酸基と化学結合し得る官能基を有する化合物又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記官能基を有する、シラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0077】上記シラン化合物としては特に限定されず、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロ

ロピルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0078】上記化学修飾(3)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基と化学的親和性の大きい官能基と、反応性官能基を分子末端に1個以上有する化合物とで化学処理する方法である。

【0079】上記化学修飾(4)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面を、アニオン性界面活性を有する化合物で化学処理する方法である。

【0080】上記アニオン性界面活性を有する化合物としては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学処理できるものであれば特に限定されず、例えば、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、不飽和アルコール硫酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0081】上記化学修飾(5)法は、上記アニオン性界面活性を有する化合物のうち、分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0082】上記化学修飾(6)法は、化学修飾(1)法～化学修飾(5)法のいずれかの方法で化学処理された有機化層状珪酸塩に、更に、例えば、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂のような層状珪酸塩と反応可能な官能基を有する樹脂を、熱硬化性樹脂及び/又は熱可塑性樹脂からなる樹脂として用いる方法である。

【0083】上記層状珪酸塩の配合量の下限は、熱硬化性樹脂及び/又は熱可塑性樹脂からなる樹脂100重量部に対して0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、難燃性や力学的物性の改善

効果が小さくなる。100重量部を超えると、本発明の絶縁性基板用材料の密度が高くなり、機械的強度も低下することから実用性に乏しくなる。配合量の好ましい下限は1重量部、上限は50重量部である。1重量部未満であると、本発明の絶縁性基板用材料を薄く成形した際に充分な難燃効果が得られないことがある。50重量部を超えると、成形性が低下することがある。配合量のより好ましい下限は5重量部、上限は20重量部である。5~20重量部であると、力学的物性、工程適性において問題となる領域はなく、充分な難燃性が得られる。

【0084】上記ワニス組成物中に層状珪酸塩を分散させる方法としては特に限定されず、例えば、有機化層状珪酸塩を用いる方法；樹脂、層状珪酸塩及び有機溶媒を常法により混合した後にワニス組成物を発泡剤により発泡させる方法；分散剤を用いる方法等が挙げられる。これらの分散方法を用いることにより、ワニス組成物中に層状珪酸塩をより均一かつ微細に分散させることができる。

【0085】上記ワニス組成物を発泡剤により発泡させる方法は、発泡によるエネルギーを層状珪酸塩の分散に用いるものである。上記発泡剤としては特に限定されず、例えば、気体状発泡剤、易揮発性液状発泡剤、加熱分解型固体状発泡剤等が挙げられる。これらの発泡剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0086】上記ワニス組成物を発泡剤により発泡させる方法としては特に限定されず、例えば、ワニス組成物に気体状発泡剤を高圧下で含浸させた後、この気体状発泡剤を上記ワニス組成物内で気化させて発泡体を形成する方法；層状珪酸塩の層間に予め加熱分解型発泡剤を含有させ、その加熱分解型発泡剤を加熱により分解させて発泡体を形成する方法等が挙げられる。

【0087】上記ワニス組成物は、有機溶媒を含有する。上記有機溶媒としては特に限定されず、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、酢酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、酢酸、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ニトロメタン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、クロロベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ピリジン、ニトロベンゼン等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩を分散するには極性有機溶媒が好ましく、より好ましくは非プロトン性の極性有機溶媒である。非プロトン性の極性有機溶媒とは、強い水素結合の形成に適した水素を持たない極性有機溶媒を意味し、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、n, n-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド等が挙

げられる。これら有機溶媒は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0088】上記有機溶媒の配合量は、上記樹脂や層状珪酸塩の配合量及び有機溶媒の種類により最適量は異なるが、一般に樹脂濃度、層状珪酸塩濃度共に低い方が好ましく、具体的には、少なくとも1種の熱硬化性樹脂及び/又は熱可塑性樹脂からなる樹脂100重量部に対する下限は30重量部、上限は1000重量部である。30重量部未満であると、樹脂ワニス組成物からなる溶液の粘度が高すぎて、キャストが困難である。1000重量部を超えると、溶液をキャストする際に塗工不良が生じたり、厚膜化が困難となったりすることがある。上記有機溶媒の配合量の好ましい下限は100重量部、より好ましい下限は150重量部以上であり、層状珪酸塩よりも多く配合されることが好ましい。

【0089】上記ワニス組成物は、本発明の絶縁基板用材料がハロゲン系組成物を含有しない難燃剤を含有する場合には、ハロゲン系組成物を含有しない難燃剤を含有していてもよい。本発明の絶縁基板用材料は、ハロゲン系組成物を含有しない難燃剤を含有することが好ましいが、難燃剤の製造工程上の都合等により微量のハロゲンが混入することはかまわない。

【0090】上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドーンナイト、アルミン酸化カルシウム、2水和石こう、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；金属酸化物；赤リンやポリリン酸アンモニウム等のリン系化合物；メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンイソシアヌレート、リン酸メラミン及びこれらに表面処理を施したメラミン誘導体等の窒素系化合物、フッ素樹脂、シリコーンオイル、ハイドロタルサイト等の層状複水和物；シリコーン-アクリル複合ゴム等が挙げられる。なかでも、金属水酸化物及びメラミン誘導体が好適である。上記金属水酸化物のなかでも、特に水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましく、これらは各種の表面処理剤により表面処理が施されたものであってもよい。上記表面処理剤としては特に限定されず、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、PVA系表面処理剤、エポキシ系表面処理剤等が挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0091】上記難燃剤として金属水酸化物を用いる場合、金属水酸化物の配合量の好ましい下限は、熱硬化性樹脂及び/又は熱可塑性樹脂からなる樹脂100重量部に対して0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、難燃化効果が充分に得られないことがある。100重量部を超えると、本発明の絶縁基板材料の密度（比重）が高くなりすぎて、実用性が乏しくなったり、柔軟性や伸度が極端に低下することがある。より好ましい下限は5重量部、上限は80重量部

である。5重量部未満であると、本発明の絶縁基板材料を薄くしたときに充分な難燃化効果が得られないことがある。80重量部を超えると、力学的物性が低下したり、高温処理を行う工程での膨れ等の不良が多くなりすることがある。更に好ましい下限は10重量部、上限は70重量部である。10～70重量部の範囲であると力学的物性、電気物性、工程適性等で問題となる領域がなく、充分な難燃性を発現する。

【0092】上記難燃剤としてメラミン誘導体を用いる場合、メラミン誘導体の配合量の好ましい下限は、熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂からなる樹脂100重量部に対して0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、難燃化効果が充分に得られないことがある。100重量部を超えると、柔軟性や伸度等の力学的物性が極端に低下することがある。より好ましい下限は5重量部、上限は70重量部である。5重量部未満であると、本発明の絶縁基板用材料を薄くしたときに充分な難燃化効果が得られないことがある。70重量部を超えると、柔軟性や伸度等の力学的物性が極端に低下することがある。更に好ましい下限は10重量部、上限は50重量部である。10～50重量部の範囲であると、力学的物性、電気物性、工程適性等で問題となる領域がなく、充分な難燃性を発現する。

【0093】上記ワニス組成物は、本発明の課題達成を阻害しない範囲で特性を改質することを目的に、本発明の絶縁基板用材料に添加剤が配合される場合には、上記添加剤を含有していてもよい。上記添加剤としては特に限定されず、例えば、熱可塑性エラストマー類、架橋ゴム、オリゴマー類、造核剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃助剤、帯電防止剤、防疊剤、充填剤、軟化剤、可塑剤、着色剤等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0094】上記熱可塑性エラストマー類としては特に限定されず、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等が挙げられる。樹脂との相溶性を高めるために、これらの熱可塑性エラストマーを官能基変性したものであってもよい。これらの熱可塑性エラストマー類は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0095】上記架橋ゴムとしては特に限定されず、例えば、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-ブロピレンゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。樹脂との相溶性を高めるために、これらの架橋ゴムを官能基変性したものであることが好ましい。上記官能基変性した架橋ゴムとしては特に限定されず、例えば、エポキシ変性ブタジエンゴムやエポキシ変性ニトリルゴム等が挙げられる。

これらの架橋ゴム類は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0096】上記オリゴマー類としては特に限定されず、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレンオリゴマー等が挙げられる。これらのオリゴマー類は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0097】本発明の絶縁基板用材料は、樹脂ワニス組成物を乾燥させることにより得られる。本発明の絶縁基板用材料を製造する方法としては特に限定されず、例えば、少なくとも1種の熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂からなる樹脂、層状珪酸塩、有機溶媒の各所定量、及び、必要に応じて配合される1種又は2種以上の添加剤の各所定量を、常温下又は加熱下で混合して、樹脂ワニス組成物を作製した後、この樹脂ワニス組成物を乾燥させて有機溶媒を除去する方法；予め上記樹脂に所定量以上の層状珪酸塩を配合して混練したマスターバッチを作製しておき、このマスターバッチ、上記樹脂の所定量の残部、有機溶媒、及び、必要に応じて配合される1種又は2種以上の添加剤の各所定量を、常温下又は加熱下で混合して、樹脂ワニス組成物を作製した後、この樹脂ワニス組成物を乾燥させて有機溶媒を除去するマスターバッチ法等が挙げられる。

【0098】上記混合の方法としては、予め層状珪酸塩と有機溶媒とを混合しておき、更に樹脂、又は、溶液にした樹脂を加えて混合する方法が一般的であり、流星式攪拌装置、ホモジナイザー、メカノケミカル攪拌機を用いることが好ましい。

【0099】上記樹脂として熱可塑性樹脂を用いる場合には、例えば、遷移金属錯体類のような重合触媒（重合開始剤）を含有する層状珪酸塩を用い、熱可塑性樹脂のモノマーと層状珪酸塩とを混練し、上記モノマーを重合させることにより、熱可塑性樹脂の重合と本発明の絶縁基板用材料の製造とを同時に一括して行う方法を用いてもよい。

【0100】上記樹脂として熱硬化性樹脂を用いる場合には、例えば、アミン類のような硬化剤（架橋剤）を含有する層状珪酸塩を用い、熱硬化性樹脂のモノマー、層状珪酸塩、及び、有機溶媒を混練し、上記モノマーを硬化（架橋）させることにより、有機溶媒の除去、熱硬化性樹脂の硬化（架橋）と本発明の絶縁基板用材料の製造とを同時に一括して行う方法を用いてもよい。

【0101】上記樹脂ワニス組成物を乾燥させて本発明の絶縁基板用材料を得ることにより、本発明の絶縁基板用材料中において、層状珪酸塩は、広角X線回折測定法により測定される（001）面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下の積層体として分散される。上記層状珪酸塩の上記平均層間距離が3nm以上であり、かつ、層状珪酸塩の一部又は全部が5層以下の積層体として分散されることにより、熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂からなる樹脂

と、層状珪酸塩との界面面積は充分に大きく、かつ、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離は適度なものとなり、層状珪酸塩の分散による充分な効果が得られ、本発明の絶縁基板用材料において、通常の無機充填材を用いたときよりも大きな力学的物性、難燃性の改善効果が得られる。

【0102】上記平均層間距離の好ましい上限は5nmである。5nmを超えると、層状珪酸塩の結晶薄片が層毎に分離して相互作用が無視できるほど弱まるので、燃焼時の被膜形成が遅くなり、難燃性の向上が充分に得られないことがある。なお、本明細書において、層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶を層とみなした場合における層間の距離の平均を意味し、X線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影、すなわち、広角X線回折測定法により算出することができるものである。

* 5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合(%) = $(Y/X) \times 100$ (3)

【0105】また、層状珪酸塩の積層体における積層数としては、層状珪酸塩の分散による効果を得るために5層以下であることが好ましく、より好ましくは3層以下であり、更に好ましくは1層である。

【0106】上記樹脂と層状珪酸塩との界面面積が充分に大きいことにより、樹脂と層状珪酸塩の表面との相互作用が大きくなるので、本発明の絶縁基板用材料は、溶融粘度が高まり成形性が向上することに加え、常温から高温までの広い温度領域で弾性率等の力学的物性が向上し、樹脂のガラス転移温度又は融点以上の高温でも力学的物性を保持することができ、高温時の線膨張率も低く抑えることができる。かかる理由は明らかではないが、ガラス転移点又は融点以上の領域においても、微分散状態の層状珪酸塩が一種の疑似架橋点として作用するためにこれら物性が発現すると考えられる。一方、上記層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離が適度であるので、本発明の絶縁基板用材料は、燃焼時に、層状珪酸塩の薄片状結晶が移動して難燃被膜となり得る焼結体を形成しやすい。この焼結体は、燃焼時の早い段階で形成されるので、外界からの酸素の供給を遮断するのみならず、燃焼により発生する可燃性ガスをも遮断することができ、本発明の絶縁基板用材料は優れた難燃性を発現する。

【0107】更に、上記樹脂中では無機物に比べて気体分子の方がはるかに拡散しやすく、樹脂中を拡散する際に気体分子は層状珪酸塩を迂回しながら拡散するので、本発明の絶縁基板用材料は、ガスバリア性が向上する。同様にして気体分子以外に対するバリア性も向上し、耐溶剤性、耐吸湿性、耐吸水性等が向上する。これにより、例えば、多層プリント配線板での銅回路からの銅のマイグレーションを抑制することができる。更に、樹脂中の微量添加物が表面にプリードアウトしてメッキ不良等の不具合が発生することも抑制できる。

【0108】上記樹脂ワニス組成物を乾燥させて本発明

* 【0103】上記層状珪酸塩の一部又は全部が5層以下の積層体として分散するとは、具体的には、層状珪酸塩の薄片状結晶間の相互作用が弱められて薄片状結晶の積層体の一部又は全部が分散していることを意味する。好ましくは、層状珪酸塩の10%以上が5層以下の積層体として分散しており、層状珪酸塩の20%以上が5層以下の積層体として分散していることがより好ましい。なお、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合は、本発明の絶縁基板用材料を透過型電子顕微鏡により5万～10万倍に拡大して観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数X及び5層以下の積層体として分散している積層体の層数Yを計測することにより、下記式(3)から算出することができる。

【0104】

【数2】

の絶縁基板用材料を得ることにより、本発明の絶縁基板用材料は、50kW/m²の輻射加熱条件で30分間加熱することにより燃焼させた燃焼残渣を速度0.1cm/sで圧縮した際の降伏点応力を4.9kPa以上にすることができる。上記降伏点応力が4.9kPa以上であると、微小な力で燃焼残渣の崩壊が起こることがなく、充分な難燃性が得られる。すなわち、難燃性を充分なものとするためには、燃焼終了時まで焼結体がその形状を保持し、難燃被膜としての機能を充分に発現する必要がある。好ましくは15.0kPa以上である。なお、上記燃焼試験は、ASTM E 1354に準拠することにより行うことができる。

【0109】本発明の絶縁基板用材料は、少なくとも1種の熱硬化性樹脂及び/又は熱可塑性樹脂からなる樹脂、層状珪酸塩、有機溶媒を含有する樹脂ワニス組成物を乾燥させて製造されることにより、分子鎖の拘束によるガラス転移温度や耐熱変形温度の上昇効果、結晶形成における層状珪酸塩の造核効果、及び、耐湿性の向上等に伴う膨潤抑制効果等が得られるので、力学的物性や透明性、耐湿性、耐熱性、寸法安定性等に優れ、低い熱線膨張率を有する。また、本発明の絶縁基板用材料は、燃焼時に層状珪酸塩による焼結体を形成するので燃焼残渣の形状が保持され、延焼を防止することができ、優れた難燃性を発現する。更に、金属水酸化物等のノンハロゲン難燃剤と組み合わせることで、環境にも配慮しつつ、高い力学的物性等と高い難燃性とを両立することができる。更に、本発明の絶縁基板用材料は、層状珪酸塩が通常の無機充填剤のように多量に配合しなくとも優れた力学的物性等を付与することから薄い成形体に加工できる。多層プリント基板の高密度化、薄型化に対応して薄厚化した本発明の絶縁基板用材料は、難燃性、力学的物性、高温物性、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、耐吸湿性、ガスバリア性等に優れ、上記特性が改善された高い

品質を有する本発明の絶縁基板用材料が使用されることにより、多工程を経て製造される多層プリント基板の歩留りは大幅に向向上する。

【0110】本発明の絶縁基板用材料の用途としては特に限定されないが、例えば、成形することにより、絶縁基板、積層板、プリント基板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、T A B用フィルム、プリプレグ、多層基板のコア層やビルドアップ層等に好適に用いられる。かかる本発明の絶縁基板用材料を用いてなる積層板、プリント基板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、T A B用フィルム及びプリプレグもまた本発明の1つである。

【0111】上記成形の方法としては特に限定されず、例えば、押出機にて、溶融混練した後に押出し、Tダイやサーチューラーダイ等を用いてフィルム状に成形する押出成形法；有機溶剤等の溶媒に溶解又は分散させた後、キャスティングしてフィルム状に成形するキャスティング成形法；有機溶剤等の溶媒に溶解又は分散して得たワニス中に、ガラス等の無機材料や有機ポリマーからなるクロス状又は不織布状の基材をディッピングしてフィルム状に成形するディッピング成形法等が挙げられる。なかでも、多層基板の薄型化を図るためにには、押出成形法やキャスティング成形法が好適である。なお、上記ディッピング成形法において用いる基材としては特に限定されず、例えば、ガラスクロス、アラミド繊維、ポリパラフェニレンベンゾオキサゾール繊維等が挙げられる。

【0112】本発明の積層板、プリント基板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、T A B用フィルム及びプリプレグは、本発明の絶縁基板用材料を用いてなることから、力学的物性、高温物性、寸法安定性、耐溶剤性、耐吸湿性、ガスバリア性、耐熱性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果による優れた難燃性を有する。

【0113】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0114】(実施例1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ダウケミカル日本社製、D. E. R. 331L) 45重量部及び固形エポキシ樹脂(東都化成社製、YP55) 45重量部からなるエポキシ樹脂組成物 90重量部、ジシアジアミド(アデカ社製、アデカハードナーEII-3636AS) 3. 15重量部、変性イミダゾール(アデカ社製、アデカハードナーEH-3366S) 1. 35重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト(コーパケミカル社製、ルーセンタイトSTN) 10重量部、並びに、有機溶媒としてジメチルホルムアミド(和光純薬社製、特級) 400重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂/層状珪酸塩溶液を得た。

珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂/層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に170℃で30分間加熱して硬化させて絶縁基板用材料からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0115】(実施例2) 有機溶媒として、ジメチルホルムアミドの代りに、メチルエチルケトン(和光純薬社製、特級)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、絶縁基板用材料からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0116】(実施例3) 層状珪酸塩として、トリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライトの代りに、ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト(豊順洋行社製、New S-Ben D)を用い、有機溶媒として、ジメチルホルムアミドの代りに、テトラヒドロフラン(和光純薬社製、特級)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、絶縁基板用材料からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0117】(実施例4) フェノールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製、N-770) 72重量部及びトリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂(大日本インキ化学工業社製、EXB-9820) 28重量部からなるエポキシ樹脂組成物 100重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト(コーパケミカル社製、ルーセンタイトSTN) 11重量部、並びに、有機溶媒としてジメチルホルムアミド(和光純薬社製、特級) 430重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂/層状珪酸塩溶液を得た。

次いで、得られた樹脂/層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に170℃で1時間加熱して硬化させ、絶縁基板用材料からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0118】(実施例5) 有機溶媒として、ジメチルホルムアミドの代りに、メチルエチルケトン(和光純薬社製、特級)を用いたこと以外は実施例4と同様にして、絶縁基板用材料からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0119】(実施例6) ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ダウケミカル日本社製、D. E. R. 331L) 45重量部及び固形エポキシ樹脂(東都化成社製、YP55) 45重量部からなるエポキシ樹脂組成物 90重量部、ジシアジアミド(アデカ社製、アデカハードナーEH-3636AS) 3. 15重量部、変性イミダゾール(アデカ社製、アデカハードナーEH-3366S) 1. 35重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト(コーパケミカル社製、ルーセンタイトSTN) 10重量部、並びに、有機溶媒としてジメチルホルムアミド(和光純薬社製、特級) 400重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂/層状珪酸塩としてトリオクチルメチル

アンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（コーブケミカル社製、ルーセンタイトSTN）10重量部、難燃剤として水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、キスマ5J）70重量部、並びに、有機溶媒としてジメチルホルムアミド（和光純薬社製、特級）500重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂／層状珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に170℃で30分間加熱して硬化させ、絶縁基板用材料からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0120】（実施例7）フェノールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、N-770）72重量部及びトリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業社製、EXB-9820）28重量部からなるエポキシ樹脂組成物100重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（コーブケミカル社製、ルーセンタイトSTN）11重量部、難燃剤として水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、キスマ5J）45重量部、並びに、有機溶媒としてジメチルホルムアミド（和光純薬社製、特級）480重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂／層状珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に170℃で1時間加熱して硬化させ、絶縁基板用材料からなる厚さ2mm及*30
5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合（%）= $(Y/X) \times 100$ (3)

【0126】（3）燃焼時の形状保持性、最大発熱速度及び燃焼残渣の降伏点応力（被膜強度）
ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」に準拠して、100mm×100mmに裁断した厚さ2mmの板状成形体にコーンカロリーメーターによって50kW/m²の熱線を照射して燃焼させた。このとき燃焼前後の板状成形体の形状変化を目視で観察し、最大発熱速度（kW/m²）を測定した。また、燃焼残渣に

*及び100μmの板状成形体を作製した。

【0121】（比較例1）合成ヘクトライト（コーブケミカル社製、ルーセンタイトSTN）10重量部の代りに、平均粒子径50μmの炭酸カルシウム10重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、絶縁基板用材料からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0122】＜評価＞実施例1、2、3、4、5、6、7及び比較例1で作製した絶縁基板用材料の性能を以下の項目について評価した。結果は表1に示した。

【0123】（1）層状珪酸塩の平均層間距離
X線回折測定装置（リガク社製、RINT1100）を用いて、厚さ2mmの板状成形体中の層状珪酸塩の積層面の回折より得られる回折ピークの2θを測定し、下記式（4）のブラックの回折式により、層状珪酸塩の（001）面間隔dを算出し、得られたdを平均層間距離（nm）とした。

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

上記式（4）中、λは0.154であり、θは回折角を表す。

【0124】（2）5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合

厚さ100μmの板状成形体を透過型電子顕微鏡により10万倍で観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数X及び5層以下で分散している層状珪酸塩の層数Yを計測し、下記式（3）により5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合（%）を算出した。

【0125】

【数3】

$$\text{層状珪酸塩の割合（%）} = (Y/X) \times 100 \quad (3)$$

について、強度測定装置を用いて速度0.1cm/sで圧縮し、降伏点応力（被膜強度）（kPa）を測定した。燃焼時の形状保持性は、燃焼前後の板状成形体の形状変化について、下記判定基準により評価した。

○：形状変化は微少であった。

×：形状変化が激しかった。

【0127】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
樹脂	ビスエーテルA型 エポキシ樹脂	45	ビスエーテルA型 エポキシ樹脂	45	フェノール ノボラク型 エポキシ樹脂	72	ビスエーテルA型 エポキシ樹脂	45	フェノール ノボラク型 エポキシ樹脂
	固形エポキシ 樹脂	45	固形エポキシ 樹脂	45	トリアジン樹脂 含有フェノール ノボラク樹脂	28	固形エポキシ 樹脂	45	トリアジン樹脂 含有フェノール ノボラク樹脂
	合成	10	合成	10	合成	11	合成	10	合成
層状疊層	ヘキライト	ヘキライト	ヘキライト	ヘキライト	ヘキライト	11	ヘキライト	11	ヘキライト
	ジメチル ホルムアミド	400	トリエチルオクタノン	400	ジメチル ホルムアミド	430	ジメチル ホルムアミド	500	ジメチル ホルムアミド
有機溶剤	ジシアシド	1.16	ジシアシド	3.16	ジシアシド	3.16	ジシアシド	3.15	ジシアシド
	変性 ビタゾール	1.35	変性 ビタゾール	1.35	変性 ビタゾール	—	変性 ビタゾール	1.35	変性 ビタゾール
その他	平均層間距離 (nm)	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	—
	5層以下の積層体 として分散している 層状疊層の割合(%)	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	—
燃焼時の形状 保持性		○	○	○	○	○	○	○	×
最大発熱速度 (kW/m ²)		420	440	425	310	330	240	200	650
燃焼残渣の 被膜強度 (kPa)		8	7	7	8	7	9	9	1

【0128】表1より、実施例1、2、3、4、5、6及び7で作製した絶縁基板用材料は、いずれも含有する層状珪酸塩の平均層間距離が3 nm以上であり、かつ、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合が10%以上であり、燃焼時の形状保持性に優れていた。また、難燃被膜となる焼結体を形成しやすかったことから、最大発熱速度が遅く、燃焼残渣の降伏点応力(被膜強度)も4.9 kPa以上であった。これに対

し、層状珪酸塩の代わりに炭酸カルシウムを用いて作製した比較例1の絶縁基板用材料は、炭酸カルシウムが層状に分散しておらず、燃焼時の形状保持性が悪く、最大発熱速度がかなり速く、燃焼残渣の降伏点応力(被膜強度)が極端に低かった。

【0129】

【発明の効果】本発明によれば、力学的物性、寸法安定性、耐熱性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果による

優れた難燃性を有する絶縁基板用材料、積層板、プリント基板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィル

ム、T A B用フィルム及びプリプレグを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 赤穂 和則 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内	F ターム(参考) 4F072 AA04 AA05 AB06 AB07 AB09 AD04 AD05 AD07 AD08 AD09 AD11 AD13 AD20 AD21 AD25 AD26 AD27 AD28 AD30 AD31 AD34 AD37 AD38 AD42 AD44 AD45 AD46 AD47 AE06 AE07 AE15 AE24 AF02 AF03 AF04 AF06 AF15 AF32 AG03 AG16 AG19 AH02 AH31 AK03 AK05 AK20 AL12 AL13 AL14
(72)発明者 白波瀬 和孝 京都府京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内	4F100 AA03A AA03H AA19A AA19H AB01B AB17B AC03A AC03H AC05A AC05H AK01A AK01B AK12A AK25A AK33A AK36A AK36H AK44A AK49A AK49B AK50A AK52A AK53A AK54A AK55A AK56A AL05A CA08A CA23A DE02A DE02H GB43 JB13A JB16A JJ03 JJ07 JK01 JL04 YY00A
	4J002 BB001 BC031 BD122 BE021 BE061 BF021 BF051 BG041 BG051 BH021 BK001 CB001 CC031 CC161 CC181 CD011 CD021 CD041 CD051 CD061 CD101 CD131 CD141 CD181 CD191 CE001 CF011 CF031 CF211 CH031 CH071 CH091 CK021 CL001 CM021 CM041 CM051 CN031 CP001 CP032 DA058 DE078 DE088 DE188 DE288 DG058 DH058 DJ006 DJ056 EA057 EB027 EB127 EC037 ED027 EE037 EF037 EH037 EL067 EL107 EP017 ES007 EU047 EU188 EV207 FA016 FB086 FD016 FD132 FD138 GF00 GQ01 HA05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)